

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-259391

(43)Date of publication of application : 08.10.1996

(51)Int.Cl. C30B 29/04
C23C 16/26
C23C 16/50
G01N 23/20
// B23B 27/14

(21)Application number : 07-061120

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 20.03.1995

(72)Inventor : TOMIYAMA AKITOSHI
FUKUMARU FUMIO
SHINO NAOYUKI

(54) HARD CARBON FILM AND HARD CARBON FILM-COVERED MEMBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a hard carbon film having a highly smooth surface and having high slide abrasion resistance, high thermal conductivity and high light transmittance by orienting highly crystalline diamond crystal particles in a high nucleus-producing density in a fixed direction while growing the crystals.

CONSTITUTION: A hard carbon film containing diamonds, wherein the hard carbon film satisfies inequalities: $f(111) \leq -0.1$, $0.2 \leq f(220) \leq 0.9$, $\overline{f(311)+f(400)+f(331)} \leq 0.1$, when the strength of the peak of the diamond in a X-ray diffraction is defined by an equation: $f=(p-p_0)/(1-p_0)$ [p is (a noticed peak strength)/(the sum of all peak strengths) in an oriented specimen, and p_0 is (a noticed peak strength)/(the sum of all peak strengths) in a non-oriented specimen], and when f at each peak is expressed as $f(hkl)$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3245320

[Date of registration]

26.10.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-259391

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/04		7202-4G	C 3 0 B 29/04	X
C 2 3 C 16/26			C 2 3 C 16/26	
16/50			16/50	
G 0 1 N 23/20			G 0 1 N 23/20	
// B 2 3 B 27/14			B 2 3 B 27/14	A
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-61120

(22) 出願日 平成7年(1995)3月20日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72) 発明者 富山 明俊

滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6
京セラ株式会社滋賀工場内

(72) 発明者 福丸 文雄

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 志野 直行

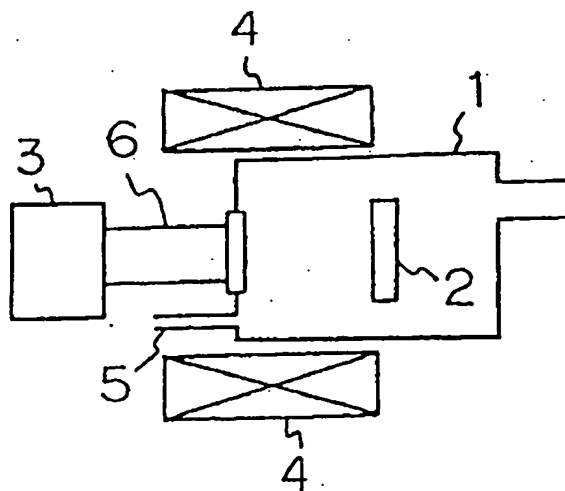
鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 硬質炭素膜及び硬質炭素膜被覆部材

(57) 【要約】

【構成】ダイヤモンドを含有する硬質炭素膜において、X線回折におけるダイヤモンドのピークの強度について、 $f = (p - p_0) / (1 - p_0)$ (ただし、 p は配向試料における (注目ピーク強度) / (全ピーク強度の総和) とし、 p_0 は未配向試料における (注目ピーク強度) / (全ピーク強度の総和) と定めたときの各ピークにおける f を $f(hkl)$ で表したときに、 $f(111) \leq -0.1$ 、 $0.2 \leq f(220) \leq 0.9$ 、 $|f(311) + f(400) + f(331)| \leq 0.1$ である。

【効果】高い結晶性を有するダイヤモンドの結晶粒子を高い核生成密度で一定方向に配向させながら成長させているため、膜の表面が非常に平滑で、高耐摩耗摺動性、高熱伝導率、高光透過率を具備した硬質炭素膜を得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】ダイヤモンドを含有する硬質炭素膜において、X線回折におけるダイヤモンドのピークの強度について、 $f = (p - p_0) / (1 - p_0)$

(ただし、 p は配向試料における (注目ピーク強度) / (全ピーク強度の総和) とし、 p_0 は未配向試料における (注目ピーク強度) / (全ピーク強度の総和)) と定めたときの各ピークにおける f を $f(hkl)$ で表したときに、

$$f(111) \leq -0.1$$

$$0.2 \leq f(220) \leq 0.9$$

$$|f(311) + f(400) + f(331)| \leq 0.1$$

1 を満足することを特徴とする硬質炭素膜。

【請求項 2】膜の表面における結晶粒子の長径方向のサイズが、平均 $2 \mu m$ 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の硬質炭素膜。

【請求項 3】顕微ラマン分光法により硬質炭素膜の表面のラマンスペクトル測定を行った際の、 $1333 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ に存在するダイヤモンドのピークの半価幅が 10 cm^{-1} 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の硬質炭素膜。

【請求項 4】膜の熱伝導率が 800 W/mK 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 記載の硬質炭素膜。

【請求項 5】基体表面に硬質炭素膜を形成してなる硬質炭素膜被覆部材において、前記硬質炭素膜がダイヤモンドを含有する硬質炭素膜であって、X線回折におけるダイヤモンドのピークの強度について、 $f = (p - p_0) / (1 - p_0)$

(ただし、 p は配向試料における (注目ピーク強度) / (全ピーク強度の総和) とし、 p_0 は未配向試料における (注目ピーク強度) / (全ピーク強度の総和) と定めたときの各ピークにおける f を $f(hkl)$ で表したときに、

$$f(111) \leq -0.1$$

$$0.2 \leq f(220) \leq 0.9$$

$$|f(311) + f(400) + f(331)| \leq 0.1$$

1 を満足することを特徴とする硬質炭素膜被覆部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えば、切削工具、耐摩耗摺動部品、伸線用ダイス、成形用金型、製缶用のパンチ、ダイおよびシーミングロール等に用いられ、高熱伝導性を利用してMCM用の基板や半導体ヒートシンク、さらには光、マイクロ波、X線などの高透過特性を利用して、光学窓、マイクロ波導入窓、X線透過窓などに用いられる高耐摩耗摺動性、高熱伝導性、高光透過特性を有する硬質炭素膜および硬質炭素膜被覆部材に関する。

【0002】

【従来技術】近年、ダイヤモンドはその高硬度、高熱伝

導性、耐薬品性などの優れた性質を有することから、各種の分野でその応用が進められている。従来、工業用ダイヤモンドは主に超高压高温下で合成されていたが、切削工具や耐摩耗部材への応用などの広範な用途への適用を考慮し、近年では容易に比較的安価に合成が可能である気相成長法が盛んに研究されている。特に気相成長法は広い面積にダイヤモンドが得られることから、これまで天然、高压合成ダイヤモンドではコスト面で不可能であった光透過用の窓材などにも応用が期待されている。

10 【0003】これらの気相法によるダイヤモンドは、一般には特開昭58-91100号公報や特開昭58-110494号公報に示されるように、炭化水素などの炭素を含む原料ガスを反応室内に導入し、マイクロ波プラズマやフィラメントにより熱分解した後、基体表面に析出させることにより合成されている。

【0004】このようにして得られるダイヤモンドは、通常膜中に非晶質カーボンやグラファイト、あるいは水素、窒素などが不純物として含有されており、一般には硬質炭素膜と呼ぶのが妥当である。この硬質炭素膜中の不純物量を減少させることによって、優れた特性を有する高純度なダイヤモンドからなる膜を生成させることができるため、各種の高純度化の手法が編み出され、特開平1-313393号公報や特開平2-232106号公報、特開平2-248396号公報あるいは特開平4-92894号公報、特開平4-104992号公報などに示されるような技術が開示されている。

【0005】このような方法により得られる高純度のダイヤモンドからなる硬質炭素膜は、一般にダイヤモンドの結晶の粒径が大きく、自形面が膜表面に露出しており凹凸が激しい。従って、実際に利用するに当たっては、特開昭61-252004号公報や特開昭62-41800号公報に記載されているように物理的あるいは化学的な研磨を用いて、膜の表面を平滑化するか、あるいは、特開昭61-151097号公報や特開平1-153228号公報、特開平4-101702号公報などに開示されているように、平滑な基板上に成長させて、膜の裏面を利用するといった方法が一般にとられている。

【0006】これに対して、特開昭60-71597号公報や特開平1-152621号公報、特開平1-208309号公報、特開平1-230496号公報などに開示されているように、ダイヤモンド以外に非晶質カーボンやグラファイト、あるいは水素を硬質炭素膜中に存在させることによって、自形を有しない粒径の小さい平滑な膜を得ようという試みもある。

【0007】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、従来の方法には次に示すような問題点がある。

【0008】まず、高純度のダイヤモンドを含有する硬質炭素膜は、通常凹凸の大きい粗い面となるため、摺動、切削などの用途において利用したり、均一に光を透

過させる光透過部材として利用する際には、表面を研磨して平滑化することが必要であるということは、前項で述べた通りであるが、ダイヤモンドは非常に耐摩耗性の高い物質であるため、その研磨は困難であるとともに、工業的な生産性に欠けるという問題があった。

【0009】また、ダイヤモンドの研磨法としては、高速で回転する鉄板にダイヤモンドの砥粒を含有する流体を流しつつ、ワークを押しつけて研磨するスカイフ研磨などの方法が一般に行われているが、この方法は平面に対する研磨法であり、気相法で作製した複雑な曲面形状を有するワークに対しては不向きであるという問題があった。

【0010】また、特開昭62-41800号公報に示されている化学的研磨法も、平面のワークに対する研磨技術であるため、複雑な曲面形状を有するワークに対しては、研磨が難しい。さらに研磨を高温の水素雰囲気中で行う必要があるため、手間がかかるだけでなく、安全性にも問題がある。

【0011】また、特開昭61-151097号公報や特開平1-153228号公報、特開平4-101702号公報などで開示されている、平滑な基板に成長させた膜の裏面を利用する方法も、目的とする製品が平面でない場合は適用が難しい。例えば、特開平4-265298号公報に示されているように、目的物が複雑な形状を有する場合は、目的物の表面形状と同じ形状を有する型を作製する必要があるため、非常な手間とコストを必要とする。さらに、これらの方法では、ろう付けなどで膜を目的物に貼りつける工程を必要とするため、寸法精度が厳しい製品の製造には不向きであるという問題があった。

【0012】これに対して、特開昭60-71597号公報や特開平1-152621号公報、特開平1-208309号公報、特開平1-230496号公報に開示されるような、不純物を含有する硬質炭素膜では、自形を有しない粒径の小さい膜が得られるため、一見、摺動、切削などの分野に応用するのに好適であるかのように思われる。しかしながら、これらの膜はダイヤモンドが結晶ではなく、非晶質のような状態で存在していたり、膜中に多量の不純物を含むため、現実には摺動や切削の初期には良好な特性を示すものの耐摩耗性が不足し、膜が早く摩滅してしまうため、ダイヤモンド本来の特性を十分に発揮できないのが現状である。また、このような膜は粒界に存在する不純物により熱伝導に寄与するフォノンが散乱されるために、ダイヤモンドの持つ高熱伝導性を十分に発揮することができないという問題点もあった。

【0013】また、特開昭62-107068号公報や特開昭63-307196号公報などに(110)面を配向成長させて利用しようという試みが開示されているが、前者は表面に(100)面と(110)面が混合し

て存在しているため、完全に平滑な面が得られにくく、さらに(100)面と(110)面のみが同時に析出する条件は非常に狭く、汎用性に欠けるという問題がある。そして、後者は高濃度で合成した結晶性の悪い微結晶膜の上に(110)面を成長させているが、ダイヤモンドの成長においては下地の影響を非常に受けやすいため、後で成長させた(110)配向膜の結晶性が悪化し、(110)面の配向成長中に別の面(例えば、X線回折により観測されるのは、(311)面や(400)面、(331)面などであるが、これらが二次的に成長し、膜の平滑性を乱す原因となるという問題があった。

【0014】本発明の目的は、上記の問題を解決し、表面平滑性に優れるとともに、高耐摩摺動性、高熱伝導性、高光透過特性を兼ね備えた硬質炭素膜および硬質炭素膜被覆部材を提供することにある。

【0015】

【問題点を解決するための手段】本発明者等は、前記問題点に対して検討を重ね、硬質炭素膜を形成する場合の各種の成膜方法、成膜条件、生成される硬質炭素膜の特性などについて詳細に検討したところ、硬質炭素膜のX線回折におけるダイヤモンドのピーク間の強度がある一定の関係を満たすときにのみ、前記目的を達成した膜が得られることを見出し、本発明に至った。

【0016】即ち、本発明の硬質炭素膜は、ダイヤモンドを含有する硬質炭素膜において、X線回折におけるダイヤモンドのピークの強度について、 $f = (p - p_0) / (1 - p_0)$ (ただし、 p = 注目するピークの強度 / 全ピークの総和とし、 p_0 は未配向の粉末ダイヤモンドの値)と定めたときの各ピークにおける f を $f(hkl)$ で表したときに、 $f(111) \leq -0.1$ 、 $0.2 \leq f(220) \leq 0.9$ 、 $|f(311) + f(400) + f(331)| \leq 0.1$ を満足するものである。また、各ピークにおける f を $f(hkl)$ で表したときに、 $f(111) \leq -0.5$ 、 $0.4 \leq f(220) \leq 0.75$ 、 $|f(311) + f(400) + f(331)| \leq 0.05$ を満足することが望ましい。

【0017】さらに、膜の表面における結晶粒子の長径方向のサイズが、平均 $2\mu m$ 以上であることが望ましい。また、顕微ラマン分光法により硬質炭素膜の表面のラマンスペクトル測定を行った際の、 $1333 \pm 5 cm^{-1}$ に存在するダイヤモンドのピークの半価幅が $10 cm^{-1}$ 以下であることが望ましく、 $1333 \pm 5 cm^{-1}$ に存在するダイヤモンドのピークの半価幅が $8 cm^{-1}$ 以下であることがさらに望ましい。膜の熱伝導率は $800 W/mK$ 以上であることが望ましい。そして、基体表面上記した硬質炭素膜を形成してなる硬質炭素膜被覆部材である。

【0018】硬質炭素膜は、例えば、炭素を含有する原料ガスを分解、プラズマ化し、基体表面に硬質炭素膜を形成する方法において、基体表面におけるプラズマの電

子温度が8 eV以下、電子密度が $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 以上、基体温度が800℃以上の条件で生成される。

【0019】以下、本発明を詳述する。

【0020】本発明の硬質炭素膜は、ダイヤモンドを膜中に含有してなるものであるが、まず、X線回折におけるダイヤモンドのピークの強度について、 $f = (p - p_0) / (1 - p_0)$ (ただし、 p は配向試料における(注目ピーク強度) / (全ピーク強度の総和)とし、 p_0 は未配向試料における(注目ピーク強度) / (全ピーク強度の総和)と定めたときの各ピークにおける f を $f(hkl)$ で表したときに、 $f(111) \leq -0.1$ 、 $0.2 \leq f(220) \leq 0.9$ 、 $|f(311) + f(400) + f(331)| \leq 0.1$ を満たすもので、 $f(111) \leq -0.5$ かつ $0.4 \leq f(220) \leq 0.75$ 、 $|f(311) + f(400) + f(331)| \leq 0.05$ を満たすことが望ましい。

【0021】上の式の意味は次の通りである。まず p はダイヤモンドの全ピーク強度の総和に対して注目するピーク(hkl)の強度が占める割合を意味し、 $f(hkl)$ は無配向の粉末ダイヤモンドに対して、注目するピーク(hkl)が配向している割合の指標となるものである。よってこの f が大きいほど、そのピークの強度が強くなっていることを意味する。さらに、この値が負になるときは、そのピークが本来持つべき強度(無配向の場合の強度)よりも低くなっていることを意味する。本発明者等は、硬質炭素膜の生成条件を種々に変化させることによって、X線回折ピークにおいて様々な f の値を有する硬質炭素膜を形成し、この f の値と硬質炭素膜の特性との関係を丹念に調査したところ、 $f(111)$ の値が大きいときは、耐摩耗性に優れるが膜の平滑性に欠けることを見いだした。

【0022】従来の方法により得られる硬質炭素膜は、ダイヤモンドの(111)のピーク強度が最も大きいのが常であり、このような膜はダイヤモンドの結晶の自形が表面にはっきりと露出してしまっているものが大多数である。ダイヤモンドの(111)面は他の面に比べて、原子の存在密度が大きいので、硬く耐摩耗性が優れているはずであるが、他の面に比べて、不純物原子を取り込みやすいという問題点もある。例えば、カソードルミネセンスによる評価では、不純物のボロン原子が(111)面に取り込まれて、青色発光することが一般に知られている。このような不純物はダイヤモンドの特性に様々な悪影響を与える恐れがある。

【0023】これに対して、本発明の硬質炭素膜は、(220)のピークが他のピークに比べて強いのが特徴である。これにより、硬質炭素膜の耐摩耗性、熱伝導性を高め、組織が制御された平滑性の高い膜を形成することが可能となっている。(220)のピークは、(110)面に起因しているが、この面は(111)面よりも不純物原子の混入が少ないため、かえって高い耐摩耗性

を示すものと思われる。

【0024】また、結晶の成長方向を考えると(111)面の場合、一つの結晶粒子が周囲に大きく広がって成長するため、結果として成長後の膜の表面は大きな結晶粒子から構成された凹凸の激しい粗い面となりやすい。それに比べて本発明においては(220)面の成長が主体となるが、この成長は(111)面と比べて広がりが少なく、このため結晶粒子が一定方向に成長し、平滑な膜が得られやすいものと思われる。

【0025】また、 $f(111) \leq -0.1$ としたのは、 $f(111)$ が0より大きいと上述したように、組織の平滑性が崩れてしまうため、この範囲にあるのがよい。さらに望ましくは、 -0.5 以下のときに優れた特性が最も良く発揮される。

【0026】さらに、 $0.2 \leq f(220) \leq 0.9$ としたのは、 0.2 より小さいと耐摩耗性及び平滑性の効果が現れにくく、 0.9 より大きいとDLC(ダイヤモンド状炭素)の特性に近づいて耐摩耗性が欠けるようになるため、この範囲内にあるのがよい。 $f(220)$ は、望ましくは 0.4 から 0.75 の範囲内にあるときに、その優れた特性が最も良く発揮される。

【0027】そして、 $|f(311) + f(400) + f(331)| \leq 0.1$ としたのは、 0.1 より大きいときには、これらのピークの原因となる面が膜表面に出現し、それぞれ別々の方向に成長を始めるため、面の平滑性が保たれなくなる。また、これらの面は原子の密度が異なっているため、研磨の際にもムラが生じやすくなるという問題がある。そのため、 $f(311)$ 、 $f(400)$ 、 $f(331)$ の総和が $+0.1$ 以下であることが必要である。しかしながら、これらの値があまりに低く、 $f(311)$ 、 $f(400)$ 、 $f(331)$ の総和が -0.1 よりも小さくなるときは、これらのピークが本来あるべき強度(無配向の粉末ダイヤモンドの場合の強度)よりも非常に低くなっていることを意味し、この場合には硬質炭素膜中のダイヤモンドの結晶格子中に無理な歪が加わっていることになり、ダイヤモンドの結晶性が低下する傾向にある。したがって、これらの理由からこの $f(311)$ 、 $f(400)$ 、 $f(331)$ のピーク強度の総和の絶対値が 0.1 以下であることが必要であり、特に $0.05 \sim 0.1$ であることが望ましい。

【0028】次に、本発明においては、硬質炭素膜の表面における結晶粒子の長径方向のサイズが、平均 $2 \mu\text{m}$ 以上であることが望ましい。通常X線回折において、(220)が配向となるような場合は、膜を構成する粒子が数100オングストロームと非常に微細となるのが常であった。このような膜は、膜の平滑性に富むものの耐摩耗用途では粒子の脱落により耐摩耗性が悪い。また、膜中において粒界が占める割合が高くなるため、粒界に存在する不純物によって、熱伝導に寄与するフォノンが散乱されたりするなどして、熱伝導特性も悪化する

など、ダイヤモンドの優れた特性を生かせないのが現状であった。しかしながら、本発明によれば、膜を構成する粒子を(220)に配向させながら成長させるため、膜の平滑性を保ったままダイヤモンドの優れた特性を生かすことができる。本発明においては、膜の表面における結晶粒子の長径方向のサイズが平均 $2\mu\text{m}$ 以上であることが重要で、これ以下であると上述したようにダイヤモンドの優れた特性を十分に生かすことができない。特に、この結晶粒子のサイズは平均 $5\mu\text{m}$ 以上あることが望ましい。ここで、長径方向のサイズとは、膜表面に露出している結晶粒子の表面における最大幅を意味し、この平均が $2\mu\text{m}$ 以上であることが望ましい。

【0029】次に、本発明における硬質炭素膜の表面を顕微ラマン分光法により、ラマンスペクトル測定を行ったとき、 $1333\pm5\text{cm}^{-1}$ に存在するダイヤモンドのピークの半価幅が 10cm^{-1} 以下であることが必要である。このダイヤモンドのピーク半価幅は、その値が大きくなるに従い、ダイヤモンドの結晶としての完全性に乱れが生ずることを意味し、逆にその値が小さくなるに従い、結晶の完全性が向上することを意味するものである。上述したように通常(220)が配向したダイヤモンド膜は、膜を構成する個々の粒子が微細となるため、ラマンスペクトルを測定すると、ラマンスペクトルのサイズ効果という現象によって、ピークがブロードで弱くなりやすかった。

【0030】しかしながら、本発明による硬質炭素膜を構成する結晶粒子は、ラマンスペクトルのサイズ効果が起こる領域(結晶粒子サイズ $1\mu\text{m}$ 以下)よりも粒径が大きいダイヤモンドからなるために、このサイズ効果を受けることがない。したがって、本発明による硬質炭素膜は、上記ダイヤモンドピーク半価幅が 10cm^{-1} 以下になるようなものを得ることができる。本発明において、半価幅が 10cm^{-1} よりも大きくなるような場合は、ダイヤモンドの結晶格子に乱れが生じているため、熱伝導率が低下したり、膜の透過率が減少したりして、ダイヤモンドの優れた特性を十分に生かすことができない。したがって、 10cm^{-1} 以下であることが必要であり、望ましくは 8cm^{-1} 以下であるときに、ダイヤモンドの優れた性質が最も良く発揮される。

【0031】さらに、本発明における硬質炭素膜の熱伝導率は、 $800\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上であることが重要である。通常(220)が配向したダイヤモンド膜は、それを構成する個々の粒子が微細となるため、結晶粒界で熱伝導に寄与するフォノンが散乱されやすく、熱伝導率は低いのが常であった。ところが、本発明による硬質炭素膜は粒子のサイズが大きいので、膜中で粒界の占める割合が少なく、高い熱伝導率を得ることができる。本発明においては、 $800\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ よりも小さいと、特に高い熱伝導率を利用する用途においてその特性を十分に発揮することができない。熱伝導率は、特に 100

$0\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上あることが望ましい。

【0032】本発明における硬質炭素膜を合成するためには、例えば、炭素を含有する原料ガスを分解、プラズマ化して基体上に成膜する方法が用いられるが、その際に基体表面におけるプラズマの電子温度が 8eV 以下で、かつ、電子密度を $1\times 10^{11}\text{cm}^{-3}$ 以上とし、さらに、基体表面の温度が 800°C 以上となるような条件を用いることによって合成が可能である。

【0033】電子温度は、プラズマ中に存在する電子の温度であり、低圧力の非平衡プラズマにおけるシース電位を決定するパラメータであるが、この電子温度が 8eV よりも大きいとイオン衝撃エネルギーが大きくなり、硬質炭素膜に与えるダメージが大きくなるため、膜中のダイヤモンドが非晶質化したり格子欠陥を生じたりするので、膜が劣化し耐摩耗性を失ってしまう。電子密度は、成膜に寄与する活性種の密度を決定する大きな要素であり、本発明においては、この電子密度を $1\times 10^{11}\text{cm}^{-3}$ 以上とすることによって、活性種を高密度化し、核の発生密度を飛躍的に高めて、結晶を(220)配向させながら成長することを可能にしている。後で詳しく述べるが、電子密度が $1\times 10^{11}\text{cm}^{-3}$ よりも小さいと(111)配向する傾向が濃厚になるため、この値以上であることが望ましい。また、基体表面の温度は、プラズマ中のダイヤモンド合成に寄与する活性種が基体表面に到達してから、どれだけ動きまわるか(マイグレーションできるか)の指標となるもので、これが低いと、基体に到達して十分に動きまわることができず、到達した時点ですぐに凍結されてしまう。そのような場合は、結晶の成長が不十分になり、粒子が微細になってしまう。この基体温度を 800°C 以上に保つことによって粒子の成長を促進させ、微細化を防ぐことが可能になる。電子温度は 5eV 以下、電子密度は $3\times 10^{11}\text{cm}^{-3}$ 以上、基体温度は 900°C 以上であることが望ましい。

【0034】硬質炭素膜を形成するためのプラズマを用いた成膜方法としては、一般的なマイクロ波プラズマCVD法、高周波プラズマCVD法、熱プラズマCVD法などが知られているが、このような方法では本発明の硬質炭素膜を形成するのは難しい。その理由は、これらの方法は数 torr ～大気圧と高い圧力領域でプラズマを生成しているため、プラズマが小さい領域に集中してしまい、成膜条件を変化させてもプラズマそのものに変化が起こりにくく、上記のプラズマの電子温度や電子密度を変化させるのが困難なためである。さらに、プラズマの生成空間が狭く、探針をプラズマに挿入して電子温度や密度を測定しようとする、それによってプラズマが影響を受けて状態が変化してしまうため、プラズマの測定そのものが難しいといった問題もある。

【0035】そこで、本発明における硬質炭素膜を合成するためには、成膜方法として、電子サイクロトロンプラズマCVD法(以下、ECRプラズマ法という)を採

用することが望ましい。この方法によれば、低圧力で広い空間中に均一、かつ高密度なプラズマを発生させることができるため、通常のマイクロ波プラズマCVD法並の成長速度を保ったまま、多くの部材に対して均一な膜厚で硬質炭素膜を成長させることができる。さらに、プラズマの領域が広く、プラズマの測定による影響を受けにくく、電子温度・電子密度といったパラメータの制御も比較的容易であるといった利点がある。このECRプラズマ法による製造方法について、図1をもとに説明する。反応炉1内には炭素膜が形成される母材2が設置されている。また、反応炉の周囲には反応炉内にプラズマを発生させるためのマイクロ波発生装置3および磁界を発生させるための電磁コイル4が配置されている。

【0036】かかる装置を用いて成膜する場合には、反応炉内に炭素膜生成用ガスとして少なくともメタンなどの炭素を含有する原料ガスを、場合により水素などのキャリアガスと共にガス導入炉5を経由して炉内に導入する。そして、反応炉内を圧力1torr以下の低圧力に維持すると同時に、導波管6により2.45GHzのマイクロ波を炉内に導入する。それと同時に電磁コイル4により約875ガウス以上のレベルの磁界を印加する。これにより、電子はサイクロトロン周波数 $f = eB/2\pi m$ (e : 電子の電荷、 B : 磁束密度、 m : 電子の質量)に基づき、サイクロトロン運動を起こす。この周波数がマイクロ波の周波数(2.45GHz)と一致するとき、即ち、磁束密度 B が875ガウスとなる時に、電子サイクロトロン共鳴が生じる。これにより電子はマイクロ波のエネルギーを著しく吸収して加速され、中性分子に衝突し電離を起こさせ、低圧力でも高密度のプラズマを生成するようになる。なお、このときの基体の温度を100~1200℃に保持することにより、基体表面に硬質炭素膜を形成することができる。

【0037】本発明において、前述した所定の特性を有する硬質炭素膜を生成させる場合には、およそ基体温度を800℃~1100℃、原料ガス濃度を1%~30%、炉内圧力を 1×10^{-3} ~1torrの範囲に設定すればよい。この基体温度は、成膜中基体表面から発せられる赤外線を測定することによって測定が可能である。

【0038】この基体温度は、投入するマイクロ波のパワー、圧力、原料ガス濃度などによって変化するため、事前に成膜条件と同一の条件で測定を行っておく必要がある。

【0039】また、基体表面におけるプラズマの電子温度が8eV以下で、かつ、電子密度が $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 以上となるような位置に基体を設置することが重要であるが、これを達成するためには、あらかじめ成膜に用いる条件と同じ条件で、プラズマの電子温度、電子密度の測定を行い、上記の条件を満たす領域を調査しておく必要がある。この測定は既知のプラズマ診断法、例えばラングミュア探針法を用いて行うのがよい。これらの電子

温度や電子密度は投入するマイクロ波のパワー、圧力、磁場配位により制御することができる。例えば、マイクロ波のパワーを上げるか、圧力を下げるかすると電子温度は上昇し、電子密度は増大する傾向にある。これらのバランスをうまく取って成膜条件を決定することが必要である。

【0040】これらのガスの配合比率や種類は、特開昭60-19197号公報や特開昭61-183198号公報などに開示される公知の方法のいずれを用いても本発明の効果に何ら影響を及ぼさない。

【0041】上記製造方法において用いられる炭素含有原料ガスとしては、メタン、エタン、プロパンなどの炭化水素ガスの他に $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ (x, y, z はいずれも1以上)で示されるような有機化合物やCO、CO₂などのガスを用いることもできる。

【0042】また、本発明における硬質炭素膜を被覆する基体材料としては、特に限定されるものではないが、例えば窒化ケイ素、炭化ケイ素などのセラミックス材料の他にWC-Co系超硬合金やTiC、TiCNを主成分とするサーメットや、金属、プラスチックなどの材料を用いることができる。耐摩耗分野の用途に用いる場合は、これらの中でも特に窒化ケイ素、炭化ケイ素が硬質炭素膜の主成分たるダイヤモンドと線熱膨張係数が近く、膜との付着力が高いことから望ましい。また、熱伝導や光学的な用途に用いる場合は、基体を除去してダイヤモンドのみを用いることが多いため、基体を酸処理などによって容易に除去できる材料を用いたり、ダイヤモンドとの線膨張係数差の大きな基体材料を用いて、熱応力によってダイヤモンドを剥離させやすくすることが望ましい。基体表面におけるダイヤモンドの核発生を促進させるため、基体は成膜前にあらかじめその表面をダイヤモンド砥粒などにより傷つけ処理をしておいてもよい。

【0043】上述した方法によって得られる硬質炭素膜は、主としてダイヤモンドからなっており、ほぼダイヤモンドに近い特性を示すが、若干の非晶質炭素成分、およびガス、成膜装置、基体材料などから混入した不可避不純物をも含有している。

【0044】なお、上記の条件を満たすように成膜を行えば非常に平滑な膜が得られるため、硬質炭素膜の表面粗さはほとんど成膜した基体の表面粗さと同じか、わずかにそれを上回る程度となる。したがって、実際に用いる用途に応じて、適宜基体の表面粗さを事前に必要な面粗さに仕上げておくのが好ましい。また、成膜後必要な面粗さを上回っていた場合には、ダイヤモンドの微細な砥粒を用いて、膜の仕上げ研磨を行えば良い。膜自体、最初から非常に平滑であるため、この研磨もほんの少しで十分な場合が多い。

【0045】

【作用】本発明による硬質炭素膜は、高い結晶性を有す

るダイヤモンドの結晶粒子を高い核生成密度で(220)面を配向させつつ、(311)、(400)、(331)のピークの原因となる結晶面の成長を抑制しながら、大きな結晶粒子となるように成長させているため、膜の表面が非常に平滑で、高耐摩耗性、高摺動性、高熱伝導性、高光透過特性を具備している。ダイヤモンドの結晶の成長は、(111)面ではなく(220)面の成長が主体となっているため、結晶の成長は2次元方向が主体となり、一定方向に制御された結晶成長が可能となるものと思われる。このような(220)面に配向した大きな結晶粒子からなるために、ラマンスペクトルのダイヤモンドピークの半価幅は小さくなり、高い熱伝導率を示すようになる。

【0046】また、本発明における硬質炭素膜の合成に当たっては、膜が形成される基体表面におけるプラズマの電子温度を8 eV以下とすることにより、膜へのイオン衝撃を抑え、高耐摩耗性を有する高品質の膜の合成が可能となる。また、基体表面におけるプラズマの電子密度を $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 以上とすることによって、活性種を高密度化し、基体表面における過飽和度が高くなるため、核発生密度が飛躍的に高まり、(220)面が配向した結晶からなる平滑な膜を得ることが可能となる。さらに基体温度を800℃以上にしているため、結晶粒子のサイズが大きくなり、膜の微細化にともなう熱伝導率、耐摩耗性の低下を防止することができる。これに対して、一般的なマイクロ波プラズマCVD法により生成されるプラズマの電子密度は、せいぜい 10^{10} cm^{-3} であるため、活性種密度が低く、核発生密度も低く抑えられるため、膜は個々の結晶が大きく発達した凹凸の激しい粗いものとなりやすい。

【0047】また、この条件下において、硬質炭素膜中のダイヤモンドの結晶の(220)面が(111)面に比べて、優先的に成長する理由としては、現在まだ推測の域を出ないが、ダイヤモンドの結晶成長において、結晶面の成長様式から考えて、活性種の過飽和度が低いときは、(111)面の成長が支配的になり、その反対のときは(220)面の成長が支配的になると考えられる。そして、本発明では、 $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 以上の高いプラズマ密度により高い活性種が得られているため、(220)面が成長するものと思われる。また、電子温度を8 eV以下に抑えているため、(220)面の成長中に高結晶性が保たれ、(311)、(400)、(331)のピークの原因となる二次的な核の発生が抑制され、純粋な(220)面の成長のみが促進されるものと思われる。

【0048】

【実施例】

実施例1

図1に示したようなECRプラズマ装置中の反応炉内にシリコンウェハを基体として設置し、最大2 kGの強度

の磁場を印加するとともにマイクロ波パワー4 kWの条件で基体温度900℃、炉内圧力0.3 torrの条件で基体表面に成膜を行った。なお、反応ガスとしてはメタンガス、二酸化炭素、および水素ガスをそれぞれ、10 sccm、20 sccm、270 sccmの流量比で混合したものを用いた。この条件で硬質炭素膜が約100 μmの膜厚となるように作製した。

【0049】なお、基体の設置位置については、成膜前に静電ブローブにより、基体のない状態で、上記の硬質炭素膜を合成する条件でのプラズマ測定を行い、電子温度6.3 eV、電子密度 $2.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ であることを確認した。

【0050】得られた炭素膜に対して、膜のX線回折を行ったところ、ダイヤモンドのピークが検出され、それぞれのピークのfの値を算出したところ、 $f(111) = -0.7$ 、 $f(220) = 0.43$ 、 $|f(311) + f(400) + f(331)| = 0.01$ となった。なお、X線回折については通常行われるバルクの測定法ならびに薄膜用の測定法の双方で行ったが、ピーク強度比に変化はみられなかった。

【0051】また、SEMで炭素膜の表面を観測したところ、平滑な結晶面からなる配向した粒子からなっており、粒子の長径方向のサイズの平均値は21.1 μmであることがわかった。表面はボイドなども観察されず、非常に平滑であった。触針式表面粗さ計により表面粗さを測定したところ、 R_{max} （以下表面粗さは R_{max} 表示とする）で0.25 μmであることがわかった。

【0052】この炭素膜の表面を顕微ラマン分光法により、スペクトル測定を行ったところ、ダイヤモンドのピークが 1334 cm^{-1} に観察され、その半価幅は、 5.5 cm^{-1} であった。なお、ラマン分光は488 nmのArレーザビームを約10 μm径に絞って行った。ピークの半価幅は、 1100 cm^{-1} と 1700 cm^{-1} の位置間で斜線を引き、これをベースラインとして観測されたピークをローレンツタイプとしてピーク分離を行い、半価幅を求めた。

【0053】この炭素膜の熱伝導率をACカロリメトリ法により測定したところ、 $1530 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ であることがわかった。なお、この方法で求められる値は、熱伝導率そのものではなく熱拡散率である。熱伝導率は、熱伝導率=単位体積当たりの熱容量×熱拡散率の式で与えられるが、ここでは単位体積当たりの熱容量(=比熱×密度)は、ダイヤモンドの文献値を用いて、 $1.80 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{cm}^3)$ を用いて計算を行った。また、測定は膜をシリコンウェハの基体から剥離させて測定する方法と、剥離させずにシリコンと炭素膜の二層材のまま測定した後に、シリコンウェハ単独の測定値を求めて、その影響を差し引いて、炭素膜単独の値を算出してやる方法の二種類で行ったが、どちらも同じ値となった。

【0054】次に、直径が40mmの高密度窒化ケイ素セラミックス製のディスク形状品を表面粗さが0.25 μm となるように仕上げた後、これを基体として、上に示した条件と全く同条件で硬質炭素膜を形成した。その後、これと先端のRの半径が3/16インチのピンを用いて、ピン-オン-ディスク法により摺動試験を行った。ピンの材質はアルミニウム-18%シリコンの合金を用い、荷重は19.6N、摺動速度は1m/s、摺動距離を100kmとして測定を行った。試験中、摩擦係数は0.11程度であり、非常に低い値を示した。さらに試験後の膜の表面には全く金属の溶着が認められなかった。また、膜に若干摺動痕が認められたため、表面形状の変化を調べたが、比摩耗量は $1.4 \times 10^{-13} \text{ m}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ と非常に低く、ほとんど摩耗しておらず、摺動によって膜の表面粗さがさらに小さくなっただけであると判明した。合金のピンの摩耗も非常に少なかった。

【0055】また、上記と全く同じ条件で単結晶Siウェハに硬質炭素膜を200 μm の厚さとなるように被覆した後、Siウェハをフッ硝酸の溶液中に浸漬してエッチングし、硬質炭素膜の自立体を得た。これをレーザー加工により25×25の破片に切断し、紫外～可視光の領域において光透過特性を測定した。図2にそのチャートを示す。ほぼバンドギャップに相当する220～230nmの領域から光を透過しはじめ、ほぼ可視光の全領域にわたって60%近い均一な透過特性を示した。

【0056】次に、比較のため、従来のマイクロ波プラズマCVD法でも、上記同様にしてシリコンウェハ上に硬質炭素膜を形成した。この場合プラズマ温度は6eV、プラズマ密度は $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ とした。磁場を印加せず、圧力を35torrとしたことを除いて、その他の条件は同じにした。

【0057】得られた炭素膜に対して、上記実施例にお

けるのと同様の方法で、膜の評価を行ったところ、X線回折によるダイヤモンドのピーク強度からそれぞれのピークのfの値を求めたところ、 $f(111) = 0.63$ 、 $f(220) = -0.1$ 、 $|f(311) + f(400) + f(331)| = 0.1$ となった。ラマン分光のダイヤモンドピーク半価幅は、 12 cm^{-1} で、膜の熱伝導率は、約660W/(m·K)であった。

【0058】SEMによりこの炭素膜の表面を観測したところ、結晶が大きく成長して凹凸の激しい自形面から構成されていた。表面粗さは、2.8 μm と非常に大きかった。

【0059】また、上記と同様にしてピン-オン-ディスク摺動試験を行ったところ、摩擦係数は0.51であり、上記実施例に比べて明らかに高かった。そして、摺動距離が50km程度の地点で合金のピンが膜表面の凹凸によって先端が削り取られて摩滅し、試験続行不可能となったので中断し、ディスク表面を観察したところ、合金が部分的に付着しているのが観察された。

【0060】さらに、上記と全く同様にして、紫外～可視光の領域において透過特性を測定した結果を図3に示す。ほとんど全ての領域にわたって10%以下の光透過率しか得られなかった。

【0061】実施例2

実施例1において炭素膜の生成条件を表1、表2に示す以外は全く同様にして、シリコンウェハの表面に炭素膜を形成し、得られた膜のX線回折による各ピークのf値、顕微ラマン分光によるダイヤモンドピークの半価幅、熱伝導率、SEM観察による表面長径方向粒径(平均粒径)、面粗さの評価を行った。さらに、ピン-オン-ディスク法による摺動試験、光透過率の測定を行い、その結果も併せて記した。

【0062】

【表1】

〔0063〕
〔表2〕

No.	原料濃度(secm)			μ波 (MW)	圧力 (torr)	基板 温度 (°C)	電子 温度 (eV)	電子 密度 ($\times 10^{11}$ cm $^{-3}$)	X線回折のピーク強度 より算出した値		平均 粒径 (μm)	77° 半幅幅 (cm $^{-1}$)	熱伝導 率 (W/mK)	面積さ (μm)	比摩耗量 (m 3 /N・m)	摩擦 係数	透過 率 (%)	
	H $_2$	CH $_4$	O $_2$						f(111)	f(220)								
1	270	10	20	4	0.3	900	6.3	2.8	-0.70	0.43	0.01	21.1	5.5	1530	0.25	1.4×10^{-10}	0.11	58
2	255	10	20	4	35	900	6.0	0.3	0.63	-0.10	0.10	15.3	12.0	660	2.8	ピン破損	0.51	8
3	255	15	30	4	0.1	880	7.2	2.3	-0.10	0.22	0.08	6.9	9.1	832	0.44	2.1×10^{-10}	0.12	42
4	285	5	10	4	0.3	930	5.9	3.7	-0.50	0.25	0.00	25.3	6.2	1200	0.31	5.8×10^{-10}	0.15	48
5	255	15	30	4	0.1	850	6.7	4.3	-0.12	0.20	0.09	7.5	8.8	819	0.46	3.1×10^{-10}	0.11	44
6	240	20	40	5	0.4	1000	5.5	7.1	-0.94	0.40	0.02	14.7	7.4	1015	0.38	7.0×10^{-10}	0.13	60
7	240	20	40	3	0.3	1050	4.3	6.8	-1.57	0.75	0.03	30.1	6.2	1340	0.29	2.9×10^{-10}	0.16	66
8	270	10	20	4	0.2	850	8.0	7.7	-1.94	0.90	0.08	7.0	8.7	921	0.19	6.6×10^{-10}	0.10	49
9	255	15	30	3	0.2	910	7.9	6.9	-0.32	0.25	0.10	6.7	8.4	910	0.41	9.3×10^{-10}	0.09	41
10	255	15	30	4	0.3	1000	6.1	5.3	-0.82	0.41	0.05	11.3	5.9	1511	0.33	1.9×10^{-10}	0.14	61
11	255	15	30	3	0.2	880	7.2	1.5	-0.55	0.35	0.07	2.0	9.2	902	0.24	3.6×10^{-10}	0.06	49
12	255	15	30	4	0.3	1020	4.8	6.7	-1.30	0.64	0.03	5.0	6.1	1305	0.34	8.8×10^{-10}	0.09	65
13	240	20	40	3	0.2	1000	7.3	1.0	-0.84	0.38	0.07	8.4	10.0	835	0.29	9.3×10^{-10}	0.11	40
14	270	10	20	4	0.3	1030	3.9	2.0	-0.83	0.55	0.04	50.1	8.0	1280	0.32	1.7×10^{-10}	0.15	64
15	285	5	10	3	0.3	910	7.6	3.0	-1.88	0.79	0.08	8.5	9.7	800	0.28	1.0×10^{-10}	0.17	48
16	270	10	20	3	0.3	850	5.8	3.9	-1.09	0.62	0.04	6.1	7.6	1000	0.38	2.9×10^{-10}	0.14	55

*印は本発明の範囲外の試料である。
X線回折のピーク強度より算出した値の欄におけるAは $f(311)+f(400)+f(331)$ を示す。

No.	原料濃度 (sccm)			圧力 (torr)	基板 温度 (°C)	電子 温度 (eV)	電子 密度 ($\times 10^{11}$ cm^{-3})	X線回折のピーク強度 より算出した値		平均 粒径 (μm)	77°K 半導率 (cm^{-1})	熱伝導 率 (W/mK)	面粗さ (μm)	比摩耗量 ($\text{m}^3/\text{N} \cdot \text{m}$)	摩擦 係数	透過 率 (%)
	H ₂	CH ₄	O ₂					f(111)	f(220)							
*17	210	30	60	4	0.1	780	0.5	0.00	0.10	0.08	9.1	850	3.7	ピン破損	0.53	15
*18	240	20	40	3	0.05	760	0.8	0.04	0.15	0.06	8.8	711	0.91	1.1×10^{-17}	0.27	21
*19	255	15	30	4	0.2	750	3.0	-2.01	0.95	0.10	17.2	319	0.33	1.4×10^{-17}	0.19	24
*20	285	5	10	5	0.3	850	0.3	0.30	0.00	0.15	12.0	808	2.5	ピン破損	0.44	18
*21	270	10	20	4	0.1	720	2.1	-1.82	0.90	0.12	13.3	514	0.21	2.9×10^{-17}	0.11	5
*22	255	15	30	2	0.3	690	0.2	0.38	-0.04	0.06	11.5	629	0.75	3.2×10^{-17}	0.18	7
*23	255	15	30	3	0.2	780	0.2	0.50	-0.15	0.08	7.6	760	3.1	ピン破損	0.61	7

*印は本発明の範囲外の試料である。
X線回折のピーク強度より算出した値におけるAはf(311)f(400)f(331)を示す。

【0064】なお、これらの評価は、実施例1で示したものと全く同様の条件により行った。光透過率については簡略化のため、波長600nmの可視光の光透過率の値を記してある。上記実施例1で示した実施例および比較例は、それぞれ表1中のNo. 1とNo. 2に示してある。なお、No. 2以外の試料は全てECRプラズマCVD法により作製したものである。

【0065】表1、表2から明らかなように、本発明の試料No. 1およびNo. 3～No. 16においては、膜の面粗さも小さく、良好な平滑性を有しているため、摺動部材としての加工が容易である。そして、ピン・オン・ディスク摺動試験の結果から、0.2以下の低い摩擦係数と $5 \times 10^{-17} \text{ m}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 以下の比摩耗量を示し、高い耐摩耗性を有していることが判る。また、光透過率も全てのサンプルで40%以上の値を示し、光学窓としても有用であることがわかる。なお、透過率が高いのは、膜中にダイヤモンド以外の不純物が少ないことを意味するので、マイクロ波の透過窓として用いた場合にもマイクロ波により誘導加熱されることなく、熱伝導率が高いことと相まって好適に用いられることを意味する。

【0066】それに対して、本発明の範囲外の試料No. 2およびNo. 17～23については、面粗さが大きく平滑性に欠ける膜になるか、平滑であっても耐摩耗性に欠ける膜になるかのいずれかであった。平滑性に欠ける膜の場合、摺動試験中に相手材のピンを削って破損させてしまうという問題が発生し、平滑であっても膜が耐摩耗性に欠ける膜の場合は、 $10^{-17} \text{ m}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 台の低い比摩耗量となった。また、光透過率もおおむね25%以下の低い値しか示さなかった。

【0067】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明による硬質炭素膜は、電子温度、電子密度、基板温度を制御したプラズマ中で合成することにより、高い結晶性を有するダイヤモンドの結晶粒子を高い核生成密度で一定方向に配向させながら成長させているため、膜の表面が非常に平滑で、高摺動性、高熱伝導性、高光透過率を具備している。したがって、この硬質炭素膜を被覆材として用いた場合、機械的に表面が摺動されるような耐磨摺動部品として使用すれば、その寿命を飛躍的に伸ばすことができる。また、硬質炭素膜を基体から剥離させて単独で用いる場合にも、その高熱伝導率を利用したヒートシンクやパワーデバイス搭載基板などとして優れた特性を示す。さらに、高光透過特性を利用した光学窓、マイクロ波窓、X線窓などとしても有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】電子サイクロトロンプラズマCVD法を説明するための図である。

【図2】試料No. 1における紫外～可視光における光透過特性を示すグラフである。

【図3】試料No. 2における紫外～可視光における光透過特性を示すグラフである。

【符号の説明】

1・・・反応炉

2・・・母材

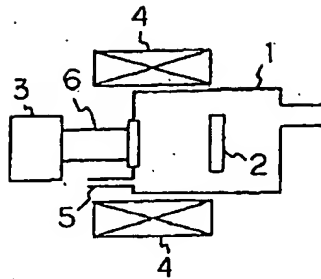
3・・・マイクロ波発生装置

50 4・・・電磁コイル

5...ガス導入路

19

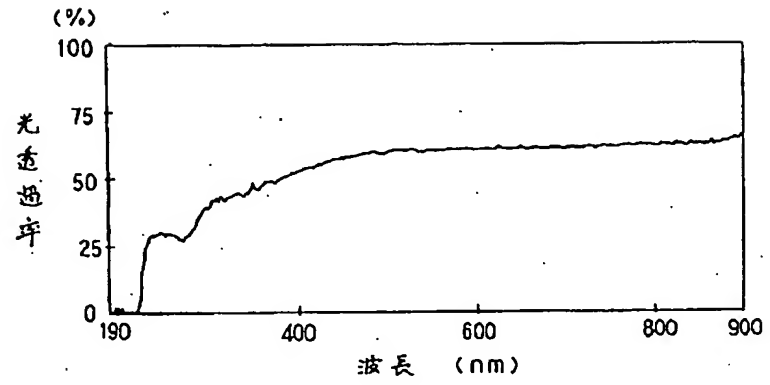
【図1】



* * 6...導波管

20

【図2】



【図3】

